

METHOD FOR MANUFACTURING MICROMETALLIC STRUCTURE

Publication number: JP2004270021 (A)

Publication date: 2004-09-30

Inventor(s): TABATA OSAMU; SHIRAISHI HARUKI; MUKAI KANAKO; DEMURA TAMI

Applicant(s): RITSUMEIKAN; IDEYA KK

Classification:

- international: C23C18/20; C23C18/24; C25D1/00; C23C18/20; C25D1/00; (IPC1-7): C25D1/00; C23C18/20; C23C18/24

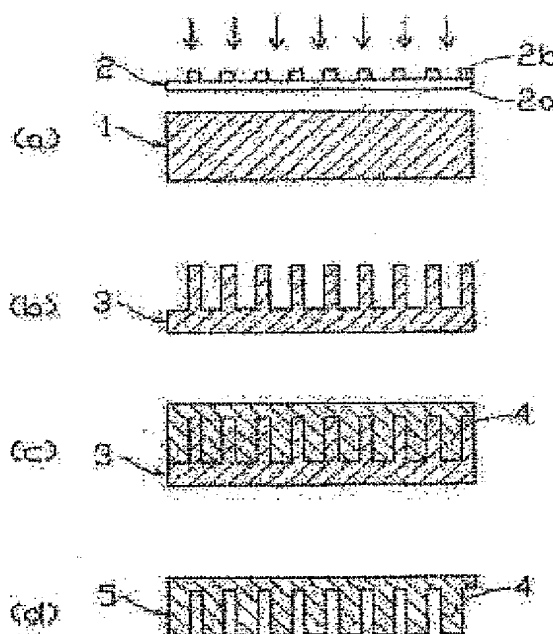
- European:

Application number: JP20030112181 20030311

Priority number(s): JP20030112181 20030311

Abstract of JP 2004270021 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing micrometallic structures which simplifies inter-process treatment by forming a uniform conductive layer film by electroless plating on the surface of a PMMA matrix. ; **SOLUTION:** The method for manufacturing the micrometallic structures which forms the conductive layer film on the surface of the PMMA matrix 3 formed with X-ray patterns includes an etching process of roughening the surface of the PMMA matrix 3 by a high chromium acid bath, a sensitizing process, an activating process and an electroless plating process for forming the conductive layer film. ; **COPYRIGHT:** (C)2004,JPO&NCIPI



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-270021

(P2004-270021A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl.⁷

C25D 1/00

C23C 18/20

C23C 18/24

F1

C25D 1/00

C25D 1/00

C23C 18/20

C23C 18/24

381

361

Z

テーマコード(参考)

4K022

審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-112181(P2003-112181)

(22) 出願日 平成15年3月11日(2003.3.11)

(71) 出願人 593006630

学校法人立命館

京都府京都市北区等持院北町56番地の1

(71) 出願人 390009829

株式会社イデア

京都府相楽郡木津町大字吐師小字南中条8番地

(74) 代理人 100080182

弁理士 渡辺 三彦

(72) 発明者 田畑 修

滋賀県草津市野路東1-1-1 立命館大学
びわこ・くさつキャンパス 理工学部
内

最終頁に続く

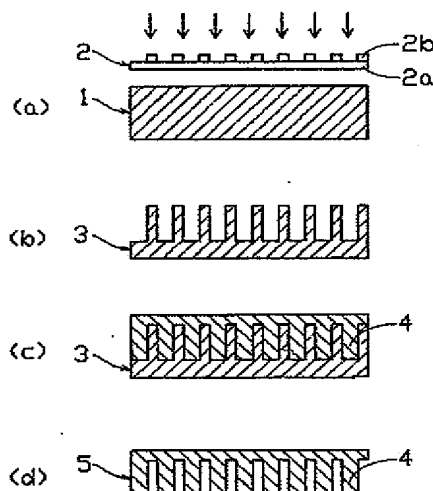
(54) 【発明の名称】 微細金属構造体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】PMMA母型の表面上に無電解めっきにより均一な導電層膜を形成し、工程間処理を簡易化する微細金属構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】X線パターンが形成されたPMMA母型3の表面上に導電層膜を形成し電鍍を行う微細金属構造体の製造方法において、PMMA母型3の表面を高クロム酸浴により粗化するエッチング工程と、センサタイジング工程と、アクチベータリング工程と、導電層膜を形成する無電解めっき工程と、を含むことを特徴とする微細金属構造体5の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

パターンが形成された樹脂母型の表面上に導電層膜を形成し、該導電層膜を電極として電鍍を行う微細金属構造体の製造方法において、
前記樹脂母型の表面を粗化するエッチング工程と、
前記樹脂母型の表面に金属イオンを吸着させるセンサタイジング工程と、
前記金属イオンの還元作用によって金属触媒を前記樹脂母型の表面に分布形成するアクチベータリング工程と、
前記金属触媒を核としてめっき被膜を形成することにより前記導電層膜を形成する無電解めっき工程と、を含むことを特徴とする微細金属構造体の製造方法。

【請求項2】

前記エッチング工程において、高クロム酸浴により前記樹脂母型の表面を粗化することを特徴とする請求項1に記載の微細金属構造体の製造方法。

【請求項3】

前記パターンがシンクロトロン放射光の露光により形成され、かつ前記樹脂母型がポリメチルメタクリレートからなることを特徴とする請求項1又は2に記載の微細金属構造体の製造方法。

【請求項4】

前記パターンが移動マスク法により形成されることを特徴とする請求項1乃至3に記載の微細金属構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細金属構造体の製造方法に関する。詳しくは、パターンが形成された樹脂母型に電鍍を行う微細金属構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

放射光を用いるX線リソグラフィは、X線の持つ短波長によってX線マスク上の極小の微細パターンをレジスト上に高精度に転写できる露光技術である。X線リソグラフィを利用して、高アスペクト比の立体的なマイクロマシン等のマイクロ部品製造用の金型などの微細金属構造体を製造するプロセスとして、LIGA(Lithogr Galvanof ormungAbformung:独語)プロセスがある。

【0003】

このLIGAプロセスは、X線リソグラフィと電鍍及びモールドイングを組み合わせた加工方法である。X線を透過しやすい材料からなる薄膜基板上に、X線を透過しにくい吸収体のパターンが形成されたX線マスクを介して、SR(シンクロトロン放射)光装置からのX線を露光し、現像することによって、X線露光用レジスト基板上的ポリメチルメタクリレート(以下、PMMAという)からなるレジスト層にパターンを形成し、PMMA母型を形成する。このPMMA母型の表面上に導電層膜を形成した後、この導電層膜を電極として電鍍を行いパターンを反転させた金属層を形成し、微細金属構造体を得るものである。また、この金属層を金型として用いモールドイングにより微細樹脂部品を得ることもできる(例えば、特許文献1参照)。

【0004】

さらに、X線マスクを移動させることによりX線のエネルギー分布を連続的に変化させ、X線のエネルギー分布の深さに応じた深さの加工を行うことができる移動マスク法を用いてレジスト層にパターンを形成し、PMMA母型を形成することもある(例えば、特許文献2参照)。

【0005】

ところで、従来、PMMA母型の表面上の導電性膜は、金属や金属化合物を真空中で熱して蒸発させPMMA母型の素地表面にこの蒸気を当ててめっきする蒸着により形成されて

いた。

【0006】

【特許文献1】

特開2001-146017号公報(第1-11頁、図1-図10)

【特許文献2】

特開2000-35500号公報(第1-9頁、図2、図5-図8)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、レジスト層に形成されるパターンの高さとの幅の比であるアスペクト比が高いと、PMMA母型の表面上の導電層膜が蒸着によっては均一に形成されないという問題があった。

【0008】

また、露光後の工程は、液体を使用するウェットプロセスである現像工程、液体を使用しないドライプロセスである蒸着工程、さらにウェットプロセスである電鍍工程と続き、ウェットプロセスとドライプロセスとが交互となるため、乾燥処理が必要になり工程間処理の取り扱いが煩雑であった。

【0009】

また、ウェットプロセスである無電解めっき処理により、PMMA母型の表面上に導電層膜を形成することができれば、ウェットプロセスが連続し工程間処理の取り扱いを簡便化できるが、PMMAは素地表面に凹凸が少なく触媒核となるPd触媒が容易にPMMA母型の表面から離脱するため、無電解めっきにより導電層膜を形成することは困難であった。

【0010】

本発明は、上記した事情や問題に鑑みてなされたものであり、無電解めっきによりPMMA母型の表面上に均一な導電層膜を形成できる方法を提供することにより、工程間処理を簡便化し、微細金属構成体を大量かつ安価に製造できる方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1記載の微細金属構造体の製造方法は、パターンが形成された樹脂母型の表面上に導電層膜を形成し、該導電層膜を電極として電鍍を行う微細金属構造体の製造方法において、前記樹脂母型の表面を粗化するエッチング工程と、前記樹脂母型の表面に金属イオンを吸着させるセンサライジング工程と、前記金属イオンの還元作用によって金属触媒を前記樹脂母型の表面に分布形成するアクチベータ工程と、前記金属触媒を核としてめっき被膜を形成することにより前記導電層膜を形成する無電解めっき工程と、を含むことを特徴としている。

【0012】

請求項2記載の微細金属構造体の製造方法は、請求項1に記載の微細金属構造体における前記エッチング工程において、高クロム酸浴により前記樹脂母型の表面を粗化することを特徴としている。

【0013】

請求項3記載の微細金属構造体の製造方法は、請求項1又は2に記載の微細金属構造体の製造方法において、前記パターンがシンクロトロン放射光の露光により形成され、かつ前記樹脂母型がポリメチルメタクリレートからなることを特徴としている。

【0014】

請求項4記載の微細金属構造体の製造方法は、請求項1乃至3に記載の微細金属構造体の製造方法において、前記パターンが移動マスク法により形成されることを特徴としている。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、図1を参照しながら説明する。本発明の形態に係る微細金属構造体を製造する方法は、パターン形成用のX線マスク2を介して放射光を照射し現像され形成されたポリメチルメタクリレート（以下、PMMAという）母型3の表面上に無電解めっきにより導電層膜を形成し、電鍍により金属層4を形成し微細金属構造体5を製作する方法である。

【0016】

まず、PMMA基板1は、図1(a)に示すように、PMMAからなる厚さ数十から数百 μm のレジスト層よりなる。PMMA基板1の厚さは、製造する微細金属構造体5の大きさに応じて適宜決める。なお、PMMA基板1は、Niからなる厚さ数百 μm の金属基板層上にPMMAからなる厚さ数十から数百 μm のレジスト層を塗布により備えた構成でもよい。金属基板層はNi以外に、NiWやNiFe等のNi合金やNi合金以外の金属めっき層からなるものでもよい。さらに、金属基板層として、シリコン基板上にスパッタによって金属膜を形成したものをを用いることも可能である。

【0017】

PMMA基板1の上方に所定の間隔を隔ててX線リソグラフィ用のマスクであるX線マスク2を並行に配置する。このX線マスク2は、窒化シリコン等からなる厚さ数 μm の支持膜であるX線透過膜2aに、タングステンや金等からなる厚さ数 μm のX線吸収材であるX線非透過膜2bにより所定のパターン、例えば微細な線状パターンを形成してなるものである。

【0018】

その後、図示しないSR（シンクロトロン放射）光装置からX線マスク2を介してPMMA基板1上にX線を露光する。SR光装置を用いることにより、高エネルギーのX線を容易に発生でき、精度の良いリソグラフィが可能になる。露光後、現像すると、図1(b)に示すように、PMMA基板1における露光部分が除去され、X線マスク2のX線非透過膜2bによるパターンに対応したPMMAによるパターンが形成される。なお、露光による除去部分である溝等の深さは、露光時間あるいは現像時間等により調整する。これにより、PMMAのパターンを有するPMMA母型3が形成される。

【0019】

なお、通常のX線露光による場合、X線の直進性により、垂直方向に傾斜を有したパターンをPMMA基板1に形成することができない。しかしながら、X線マスク2をPMMA基板1表面に対して平行方向に相対移動させることによりX線のエネルギー分布を連続的に変化させ、X線のエネルギー分布の深さに応じた深さの加工を行うことができる移動マスク法を用いてパターンを形成することにより、垂直方向に傾斜するパターンを有するPMMA母型3を得ることができる（詳細は特許文献2参照）。

【0020】

続いて、パターンが形成されたPMMA母型3の表面上に無電解めっき被膜からなる導電層膜を形成する工程について説明する。この工程は、脱脂、エッチング（酸洗）、中和、センサタイジング（感受性化）、アクチベータリング（活性化）、無電解めっきの各工程からなっている。なお、各工程の間には水洗などの洗浄工程がある。

【0021】

まず、脱脂工程は、PMMA母型3の素地表面上の油性の汚れを洗浄する工程である。公知の方法により実施されるが、50重量%程度のエタノール溶液が好適に用いられる。

【0022】

次に、エッチング工程は、センサタイジング処理における金属イオンの吸着を良好に進行させるためにPMMA母型3の素地表面を粗化する工程である。無電解めっき処理を行う前に、被めっき面にめっき膜形成を形成するため、素地表面の凹凸に触媒核を付与する必要がある。しかしながら、PMMAの素地表面は凹凸が少なく安定しており、Pd触媒等の触媒核は付着しても容易に素地表面から脱離するため、無電解メッキを行うことは困難である。このため、Pd触媒がPMMA母型3の素地表面から脱離しにくくなるように、PMMA母型3の素地表面を荒らし粗化する必要がある。安定したPMMA母型3の素地

表面を粗化するために、エッチング能力の高い高クロム酸浴を用いる。例えば、高クロム酸浴として、無水クロム酸300g/L及び硫酸450g/Lからなる溶液に60℃にて10分間浸漬する。

【0023】

中和工程は、エッチング工程において酸化されたPMMA母型3を、アルカリ溶液を用い中和する工程である。

【0024】

センサタイジング工程は、センサタイザー（感受性賦与剤）溶液に浸漬することにより、PMMA母型3の素地表面に金属イオンを吸着させる工程である。センサタイザー溶液としては、公知のSn、Ti、Pb、Hg等からなる2価の金属イオンを含む溶液であれば良いが、塩化第1すず又は硫化第1すず溶液が好適に用いられる。

【0025】

アクチベータリング工程は、アクチベータリング溶液に浸漬することにより、センサタイジング処理によりPMMA母型3の素地表面上に吸着した金属イオンの還元作用によって、触媒活性の強い金属微粒子を還元析出させ、PMMA母型3の素地表面に一様に分布形成する工程である。アクチベータリング溶液としては、公知のPd、Pt、Au、Ag等の貴金属塩の水溶液であれば良いが、塩化パラジウム溶液が好適に用いられる。

【0026】

アクチベータリング工程後、PMMA母型3の素地表面に付着したアクチベータリング溶液を除去するために、流水洗浄、浸漬洗浄等により洗浄する。

【0027】

無電解めっきは、非電導性素地上にめっきを行うために広く利用されている。アクチベータリング工程によって触媒核としての金属微粒子が素地表面上に吸着しているので、無電解めっき反応を進行させることができる。無電解めっきとしてニッケルによるめっきが一般的である。この場合、めっき液として、水溶性ニッケル塩、有機酸塩（錯化剤）及び次亜リン酸塩（次亜リン酸ナトリウム等）等の還元剤を含有した公知のめっき浴が使用される。無電解めっき工程において、図示しないニッケルからなるめっき被膜が、PMMA母型3の表面上に形成される。

【0028】

無電解めっきにより、PMMA母型3の素地表面上に導電層膜としてのめっき被膜を形成するので、形成されるパターンのアスペクト比が高くても、均一な導電層膜を形成することができる。

【0029】

続いて、PMMA母型3の表面上に形成されためっき被膜を導電層膜として電鍍を行い、図1(c)に示すように、隣接するパターン間の隙間にパターンと同一の厚みとなるNiやCr等による金属パターン層4を形成する。電鍍法とは母型となる陰極電極と陽極電極とを電鍍浴で満たされた電気めっき槽内に配置し、めっきの原理により陰極上に金属層を電着させることにより、所定の厚さの複製版を得る方法である。PMMA母型3を陰極電極としてニッケル電鍍を行う場合、内部応力が低くかつ高速で行うことができるスルファミン酸浴を使用することが好適である。

【0030】

その後、PMMAによるパターンを溶剤によって除去すると、図1(d)に示すように、微細金属構造体5が得られる。この微細金属構造体5は、微細樹脂成形部品等用の金型、あるいはそのまま微細金属部品として利用できる。

【0031】

無電解めっきによりPMMA母型3の素地表面上に導電層膜を形成するので、露光後の工程は、現像工程、無電解めっき工程、電鍍工程と続きウエットプロセスが連続するため、工程間処理の取り扱いが簡易化され、微細金属構成体5を大量かつ安価に製造できる。

【0032】

次に、この微細金属構造体5を金型として用い、微細樹脂部品9をホットエンボスにより

製造する方法を、図2を参照しながら説明する。まず、樹脂板6は、図2(a)に示すように、金属板7上に樹脂層8が形成されている。この樹脂板6は、ステンレス鋼等からなる金属板7上に、金型5における金属パターン層4の厚み以上の板状のアクリル樹脂が樹脂層8を形成する構成である。金型5に離型剤処理をした後、図2(b)に示すように、この金型5を図1(d)の状態とは上下逆向きに保持し、樹脂板6を加熱した状態で金型5を樹脂板6上の樹脂層8に押し付け、樹脂層8のアクリル樹脂が凝固するまで待機する。図2(c)に示すように、アクリル樹脂の凝固後に金型5と金属板7をアクリル樹脂から取り外すと、アクリル樹脂からなる微細樹脂部品9が完成する。なお、ホットエンボスによる他、射出成形、反応性射出成形等により微細樹脂部品9を得てもよい。又、アクリル樹脂の他に、ポリスチレン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の樹脂を用いてもよい。

【0033】

なお、PMMA基板1にパターンを移動マスク法により形成することにより、垂直方向に傾斜するパターンを有するPMMA母型3から反転させた金型5を得るので、好適な抜き勾配を有する金型5を得ることができる。

【0034】

【実施例】

PMMA母型3として、30mm×50mm×1.2mmの日東樹脂製のPMMA基板をサンプルとして用いて図3に示す無電解めっき条件に基づき、高クロム酸浴及び高硫酸浴によりそれぞれエッチングし比較を行った。この結果、高クロム酸浴によりエッチングを行った場合には、均一なめっき被膜の形成が観察できたが、高硫酸浴によりエッチングを行った場合には、めっき被膜の形成が観察できなかった。

【0035】

更に、100mm×100mm×1.5mmのサンプルを用いて、PMMA母型3に対して電鍍を行い金型5を得、続いてこの金型5を用いてホットエンボスにより樹脂部品9を成形し、パターンの転写性を確認した。なお、サンプル内の電鍍エリアサイズは90mm×90mmである。電鍍浴組成は、スルファミン酸ニッケルが450g/L、ホウ酸が30g/L、ピットレスS(R)が10mL/Lであり、電鍍条件は、温度50℃、pH4.0、電流密度2A/dm²である。なお、ピットレスS(R)は日本化学産業社製のピット防止剤である。

【0036】

この結果、PMMA母型3の流路深さ61.6μmに対して、電鍍後の金型5の流路深さは61.6μmであり、ホットエンボスにより成形した樹脂部品9の対応する凸部の高さは62.0μmであり、パターンの転写性が非常に良好であることが確認できた。なお、流路深さとは、金型としての流路底面と基板基準面との距離を意味し、樹脂部品の対応する凸部の高さとは、金型の流路深さを計測した流路に対応する、パターンが反転して形成されてなる凸部の基準面からの高さを意味する。

【0037】

【発明の効果】

上記の説明から明らかなように、請求項1の微細金属構造体の製造方法によれば、パターンが形成された樹脂母型の表面上に、無電解めっきによるめっき被膜により導電層膜を形成するので、パターンのアスペクト比が高くても均一な導電層膜を形成することができる。また、露光後の工程が、現像工程、無電解めっき工程、電鍍工程と続くウエットプロセスが連続するため、工程間処理の取り扱いが簡易化し、微細金属構成体を大量かつ安価に製造できる。

【0038】

請求項2の微細金属構造体の製造方法は、エッチング工程において、エッチング能力の高い高クロム酸浴を用い樹脂母型の表面を粗化するので、樹脂母型の表面に付着しためっき被膜の核となる金属触媒が脱離することを防ぐことができ、均一な導電層膜を形成することができる。

【0039】

請求項3の微細金属構造体の製造方法は、高エネルギーのX線を容易に発生できるシンクロトロン放射光によりパターンが露光され、精度の良いリソグラフィが可能となるため、高精度の微細金属構造体を製造できる。また、樹脂母型がポリメチルメタクリレートからなり、X線によりパターンが高精度に転写されるので、高精度の微細金属構造体を製造できる。

【0040】

請求項4の微細金属構造体の製造方法は、パターンを移動マスク法により形成することにより、垂直方向に傾斜を有するパターンが形成された樹脂母型から反転される、垂直方向に傾斜を有する微細金属構造体を得ることができる。また、この微細金属構造体を金型として用いることにより、好適な抜き勾配を有する樹脂成形用金型を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る微細金属構造体の製造方法をその手順に沿って示す断面説明図である。

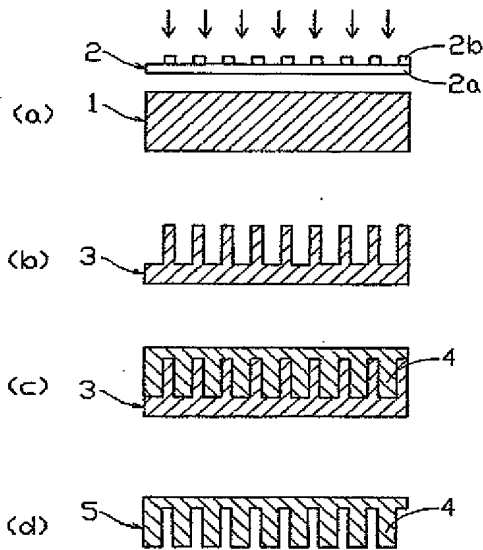
【図2】本発明の実施の形態に係る微細金属構造体である金型による微細樹脂部品の製造方法をその手順に沿って示す断面説明図である。

【図3】本発明の実施例に係る無電解めっき処理条件を示す表である。

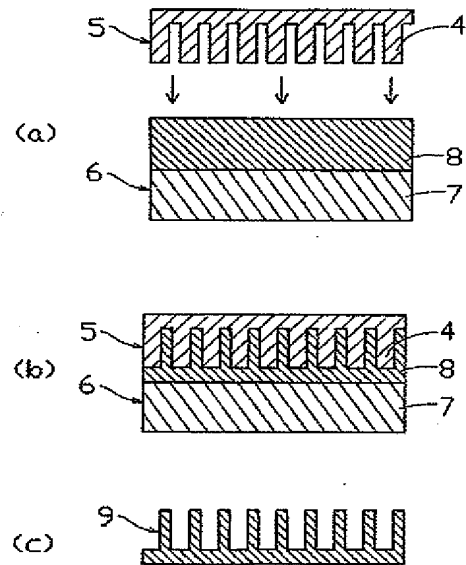
【符号の説明】

- 1 PMMA基板
- 2 X線マスク
- 3 PMMA母型
- 4 金属パターン層
- 5 微細金属構造体、金型
- 6 樹脂板
- 7 金属板
- 8 樹脂層
- 9 微細樹脂部品

【図1】



【図2】



【図3】

操 業	高クロム酸浴	
	エタノール 50重量%溶液	室温 5分
エッチング	無水クロム酸 300g/L	無水クロム酸 25g/L
	硫酸 450g/L	硫酸 1000g/L
	60℃ 10分	60℃ 20分
中 和	NaOH 10重量%溶液 室温 5分	
センシタイジング	カニゼン社製 ビンクシューマー 室温 10分	
アクチベータイング	カニゼン社製 レッドシューマー 室温 10分	
無電解ニッケルめっき	カニゼン社製 シューマーB-680 60℃ 4分	
無電解めっき外観	めっき膜形成あり	めっき膜形成なし

(72)発明者 白石 晴樹

滋賀県草津市野路東1-1-1 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス 理工学部内

(72)発明者 向井 嘉奈子

京都府相楽郡木津町吐師南中条8番地 株式会社イデア内

(72)発明者 出村 民

京都府相楽郡木津町吐師南中条8番地 株式会社イデア内

Fターム(参考) 4K022 AA13 AA37 AA41 AA50 BA14 BA35 CA02 CA05 CA06 CA07

CA08 CA17 CA18 CA20 CA21 DA01

